

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087420

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

A61K 7/00

(21)Application number : 08-263557

(71)Applicant : POLA CHEM IND INC

(22)Date of filing : 12.09.1996

(72)Inventor : NOMURA KOICHI
YAMANAKA SHOJI

(54) INTERCALATION METAL CLATHRATE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new intercalation metal clathrate compound capable of selectively adsorbing fatty acids causing body smells, etc., and useful for make-up cosmetics and antiperspirant cosmetics.

SOLUTION: This intercalate metal clathrate compound is obtained by allowing a clay mineral to include aluminum, zirconium, their oxides and/or their hydroxides, and one or more kinds of zinc, iron, magnesium, manganese, nickel, titanium, chromium and bismuth, their oxides and/or their hydroxides among the layers of the clay mineral. The clathrate compound is obtained by gradually adding NaOH to an aqueous solution of aluminum nitrate and/or zirconium nitrate to form the multi-nuclear hydroxide polycations of Al and/or Zr, adding the clay mineral to the polycation solution to intercalate the cation among the layers of the clay mineral, further adding the aqueous solution of one or more other metal nitrates, dropwisely neutralizing the mixture with NaOH, further intercalating one or more kinds of the hydroxides of metals selected from Zn, Mg, Mn, Ni, Cr and Bi among the layers, and subsequently lyophilizing the intercalation product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87420

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

B

L

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-263557

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月12日

(71) 出願人 000113470

ポーラ化成工業株式会社

静岡県静岡市弥生町6番48号

(72) 発明者 野村 浩一

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560 ポーラ
化成工業株式会社戸塚研究所内

(72) 発明者 山中 昭可

広島県広島市南蟹屋1-3-35-1105

(54) 【発明の名称】 層間金属包接化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 体臭等の原因である脂肪酸を選択的に吸着する素材を提供する。

【課題の解決手段】 粘土鉱物の層間にアルミニウム、ジルコニウム、その酸化物及び／又はその水酸化物と次にイに挙げるのイオン交換性金属から選ばれる1種乃至は2種以上、それらの酸化物及び／又はそれらの水酸化物とを包接させた化合物。

(イ) 亜鉛、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、クロム、ビスマス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘土鉱物の層間にアルミニウム、ジルコニウム、その酸化物及び／又はその水酸化物と次にイに挙げるのイオン交換性金属から選ばれる1種乃至は2種以上、それらの酸化物及び／又はそれらの水酸化物とを包接させた化合物。

(イ) 亜鉛、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、クロム、ビスマス

【請求項2】 粘土鉱物がハロイサイト、パイロフィライト、ノントロナイト、モンモリロナイト、カオリナイト、パイデライト、ヘクトライト、パーミキュライト、フッ素4珪素雲母のいずれかであるである、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 イオン交換性金属として亜鉛を含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項4】 請求項1～3の何れか一項に記載の化合物からなる選択的脂肪酸吸着剤。

【請求項5】 請求項4に記載の選択的脂肪酸吸着剤を含有する化粧料。

【請求項6】 請求項1～3の何れか一項に記載の化合物を含有する化粧料。

【請求項7】 請求項1～3の何れか一項に記載の化合物の含有量が0.01～50重量%である、請求項6に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧料の原料に好適な層間金属包接化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】人体の分泌する皮脂に於いて、遊離の脂肪酸は体臭や異臭の原因となったり、メイクアップに於ける経時的なテカリの原因となったりしており、この遊離脂肪酸の皮膚上からの除去がメイクアップ化粧料の化粧持ちを良くする観点から多種の検討がなされていた。このような検討には、例えば、シリカゲルなどの吸油性粉体を化粧料に配合し、皮脂成分を吸着させてしまう方法やメイクアップ化粧料に使用する粉体を浣油性の高いフッ素処理粉体に置き換えてしまうなどの手段が講じられてきていた。しかしながら、シリカゲルなどの吸油性粉体を用いると、遊離脂肪酸以外のトリグリセライド等の皮膚のエモリエントの面で重要な油性成分まで吸着してしまうため、遊離脂肪酸を十分に吸着するまで配合すると、エモリエント成分の不足をきたす場合があり、十分な量の配合が困難であった。更に、このような粉体は油性成分を吸着すると油性成分との濡れによる光沢を呈するため、化粧仕上がりにテカリがでてしまい、メイクアップが汚くなるという問題があった。又、フッ素処理粉体は確かに皮脂成分には濡れないものの、浣油性が強いため、皮脂上を粉体が上滑りし、ヨレを生じると言う欠点があった。即ち、遊離脂肪酸のみを選択的に吸着する化

粧料用の素材が求められていた。

【0003】一方、粘土鉱物に数種類の金属を包接させる技術は既に公知のことであり、このような化合物に、紫外線吸収作用、抗菌作用、消臭作用等があることは知られていたが、粘土鉱物にアルミニウム、ジルコニウム、その酸化物及び／又はその水酸化物と亜鉛、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、クロム、ビスマスから選ばれる1種乃至は2種以上を包接する化合物は未だ知られていない。更にこの様な包接化合物が遊離脂肪酸のみを選択的に吸着することも全く知られていない。加えて、これらの包接化合物を含有する化粧料が化粧持ちに優れることも全く知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な状況下行われたものであり、遊離脂肪酸のみを選択的に吸着する化粧料に好適な素材を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこの様な状況に鑑みて、遊離脂肪酸のみを選択的に吸着する化粧料に好適な素材を求めて鋭意研究を重ねた結果、粘土鉱物の層間にアルミニウム、ジルコニウム、その酸化物及び／又はその水酸化物と亜鉛、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、クロム、ビスマスから選ばれる1種乃至は2種以上、それらの酸化物及び／又はそれらの水酸化物とを包接させた化合物にその様な作用を見だし発明を完成させた。以下、本発明について発明の実施の形態を中心に詳細に説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】

(1) 本発明の化合物

本発明の化合物は、粘土鉱物の層間にアルミニウム、ジルコニウム、その酸化物及び／又はその水酸化物と亜鉛、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、クロム、ビスマスから選ばれる1種乃至は2種以上、それらの酸化物及び／又はそれらの水酸化物とを包接させたことを特徴とする。粘土鉱物としては、化粧料で用いられているものであれば特段の限定なく用いることができ、このような粘土鉱物としては、例えば、ハロイサイト、パイロフィライト、ノントロナイト、モンモリロナイト、カオリナイト、パイデライト、ヘクトライト、パーミキュライト、フッ素4珪素雲母等が例示でき、これらの内では特にモンモリロナイトが好ましい。モンモリロナイトの中ではナトリウム型のモンモリロナイトが更に好ましい。又、亜鉛、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、クロム、ビスマスから選ばれる1種乃至は2種以上の組み合わせの内では、亜鉛、鉄、マグネシウム、マンガン、チタン、クロム、ビスマスから選ばれる1種乃至は2種以上の組み合わせがより好ましく、特に中でも亜鉛を含む組み合わせが好ましく、亜鉛のみを用いる場合が最も好ましい。粘土鉱物とアルミニウ

ム、ジルコニウム、その酸化物及び／又はその水酸化物の割合は、粘土鉱物に対してアルミニウム、ジルコニウムが0.1～15モル程度になるのが好ましく、0.1～12モルがより好ましく、0.5～10モルが更に好ましい。又、粘土鉱物と亜鉛、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、マンガンから選ばれる1種乃至は2種以上の金属の割合は、粘土鉱物に対して、0.05～5モルが好ましく、0.08～4モルがより好ましく、0.1～3モルが更に好ましい。

【0007】本発明の化合物は次のようにすれば、製造することができる。1) 硝酸アルミニウム及び／又はジルコニウムの水溶液に水酸化ナトリウムを徐々に加えアルミニウム及び／又はジルコニウムの多核水酸化ポリカチオンを形成させ、これに粘土鉱物を加え良く混合し、アルミニウム及び／又はジルコニウムの多核水酸化ポリカチオンを粘土鉱物の層間にインターカレートさせる。これに更に他の金属の硝酸塩の水溶液を加え、しかる後に水酸化ナトリウムを滴下しpHを中性に戻し、亜鉛、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、クロ*

* ム、ビスマスから選ばれる1種乃至は2種以上の金属の水酸化物を層間に更にインターカレートさせ、これより凍結乾燥などにより水分を除去すれば本発明の化合物を得ることができる。かくして得られた本発明の化合物は、下記試験例に示すように、遊離脂肪酸を選択的に吸着する作用に優れる。従って、本発明の化合物は選択的脂肪酸吸着剤として使用でき、化粧品や医薬品の製剤のための原料、カラムクロマトグラフィーの充填剤等として好適であり、中でも安全性が高いことから、化粧品原料として大変有益である。

【0008】＜試験例＞各種油剤に重量比で10%脂肪酸を混合した検体と後記実施例1の化合物1とを9:1で1時間混合し、上清をガスクロマトグラフィーによって脂肪酸の残存料を測定した。結果を油剤成分に於ける遊離脂肪酸の濃度として表1に示す。これより本発明の化合物である、化合物1が遊離脂肪酸の選択的吸着性を有することが判る。

【0009】

【表1】

油剤	ノルマル酪酸	オレイン酸
エタノール	4.4%	7.6%
ジメチコン	3.6%	6.1%
グリセリルトリイソオクタネート	7.8%	5.6%

【0010】(2) 本発明の化粧料

本発明の化粧料は、上記の本発明の化合物を含有することを特徴とする。本発明の化粧料としては、通常の化粧料として知られている剤形であれば何れも特段の限定を受けずに応用することができる。この様な化粧料としては、例えば、クリームや乳液などの基礎化粧料、アンダーメイクアップ、ファンデーション等のメイクアップ化粧料、タルカムパウダー、カラミンローション等の制汗用の化粧料等が好ましく例示できる。このうち、メイクアップ化粧料と制汗用の化粧料が特に好ましい。これは本発明の化合物が化粧崩れを防ぐ作用や異臭の発生を防ぐ作用に優れるためである。本発明の化粧料に於ける、本発明の化合物の含有量は、0.01～50重量%が好ましく、0.05～30重量%がより好ましく、0.1～20重量%が更に好ましい。本発明の化合物には、本発明の化合物以外に、通常化粧料で用いられている成分を含有することができる。この様な成分としては、例えば、ワセリンやマイクロクリスタリンワックス等のような炭化水素類、ホホバ油やゲイロウ等のエステル類、牛脂、オリーブ油等のトリグリセライド類、セタノール、オレイルアルコール等の高級アルコール類、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸、グリセリンや1,3-ブタンジオール等の多価アルコール類、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界

面活性剤、エタノール、カーボボール等の増粘剤、防腐剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、色素、粉体類等が例示できる。

【0011】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明について更に詳細に説明するが、本発明がこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0012】＜実施例1＞

製造例

0.4M硝酸アルミニウム水溶液300mlに0.4N水酸化ナトリウム水溶液400mlを滴下し60℃で6時間攪拌し透明な液を得た。これにナトリウム型モンモリロナイト6.67gを徐々に加え水333mlを加え、室温で2時間攪拌した。これを10000rpmで10分間遠心分離し上清を捨てた。更に2回500mlを加え同様に遠心分離し、不溶物を洗浄した。これを凍結乾燥し、水分を除去した。この2gを取り、0.2M硝酸亜鉛水溶液40mlを加え良く分散させ、これに0.4N水酸化ナトリウム水溶液30mlを加え良く攪拌した後、10000rpmで10分間遠心分離し上清を捨てた。更に2回500mlを加え同様に遠心分離し、不溶物を洗浄した。これを凍結乾燥させ、本発明の化合物1を得た。

【0013】＜実施例2＞

試験例

化合物1について、下記に示す疑似ファンデーション用粉体組成系に於いて、JISの規格に従って油剤を下記処方疑似油脂とした場合の吸油量を測定した。同時に、吸油前の光沢値と最大吸油状態に於ける光沢値の差を測定した。光沢値はグロスメーターを用いて、アクリル板を100とした場合の値を光沢値とした。これらを表2に示す。比較として、亜鉛を包接しない、アルミニウムのみを包接したモンモリロナイト、即ち、実施例*

*1で第1回目の凍結乾燥を行った工程までのサンプル（比較例1）とシリカゲル（比較例2）、ミズナイト（比較例3）、ハイドロタルサイト（比較例4）を用いた。この表より、本発明の化合物は吸油量が大きいにも関わらず、光沢値が上昇しにくい、即ちテカらないことが判る。

【0014】

【表2】

	化合物1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
吸油量	210	214	382	146	195
光沢値の差	5	133	110	49	10

【0015】

(疑似ファンデーション処方)

二酸化チタン	23	重量部
黄色酸化鉄	1.4	重量部
ベンガラ	0.5	重量部
群青	0.1	重量部
セリサイト	30	重量部
吸油性粉体	30	重量部
グリセリルトリオクタネート	15	重量部

【0016】

(疑似皮脂)

オレイン酸	20	重量部
メチルオクタドデカネート	33.3	重量部
グリセリルトリオレート	33.3	重量部
スクワレン	13.4	重量部

【0017】＜実施例3～7＞

配合例

下記処方に従ってファンデーションを作成した。即ち、イをヘンシェルミキサーで混合し、7mmの丸穴スクリーンを装着したバルベライザーで粉碎し、ヘンシェルミキサーで混合しながら、ロをコーティングし10mmへ※

※リングボーンスクリーンを装着したバルベライザーで粉碎し、金皿に詰め加圧成形しファンデーションを得た。尚、数値は重量部を表す。

【0018】

【表3】

成分	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
二酸化チタン	23	23	23	23	23
黄色酸化鉄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ベンガラ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
群青	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
セリサイト	30	10	5	1	0.1
化合物1	30	50	55	59	59.9
イ					
グリセリルトリオクタネート	15	15	15	15	15

【0019】＜実施例8＞

実施例3～7のファンデーションについて、脂性で化粧崩れに悩むパネラー1群10名を用いて、化合物1を総てセリサイトに置換した比較例を用いて使用テストを行った。即ち、実施例と比較例とを交互に2週間使用し、化粧崩れのしにくさ（化粧持ちの良さ）をどちらのサンプルの方がよいかで評価してもらった。結果を表4に示*

*す。これより、本発明の化合物の添加により化粧崩れが抑えられ、化粧持ちが向上していることが判る。又、本発明の化合物の添加量は0.1重量%でも有効であることが判る。

【0020】

【表4】

評価	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
実施例の方が良い	9	9	8	8	6
比較例の方が良い	0	0	0	0	2
変わらない	1	1	2	2	2

【0021】＜実施例9＞

配合例

下記処方に従って制汗パウダーを得た。即ち、処方成分※

※をヘンシェルミキサーでよく混合し、7mm丸穴スクリーンを装着したバルベラーザーで粉碎し制汗パウダーを得た。

化合物1	20	重量部
ポリエチレン粉末	10	重量部
タルク	40	重量部
セリサイト	29	重量部
ジンクピリチオン	1	重量部

【0022】＜実施例10＞

評価

上記実施例9の制汗パウダーを体臭が気になる男子10名を用いて、化合物1をタルクにした制汗パウダーを比較例とし、使い心地の爽やかさの持続性と体臭の抑制作用について比較使用テストをしてもらった。即ち、実施例と比較例とを交互に2週間使用し、どちらの方が良い★

★かを答えてもらった。結果を表5に示す。これより、実施例の制汗パウダーは本発明の化合物の添加により、爽やかさの持続性と体臭抑制作用を向上させていることが判る。これは、本発明の化合物の選択的脂肪酸吸着作用によるものである。

【0023】

【表5】

質問項目	実施例の方が良い	比較例の方が良い	変わらない
爽やかさの継続性	9	1	0
体臭抑制作用	10	0	0

【0024】＜実施例11＞

配合例

下記処方に従って、アンダーメークアップを作成した。

即ち、イ、ロ、ハを80℃に加熱し、イを良く混練り ☆

☆し、ロを加えて分散希釈し、ニを分散させ、これに徐々にハを加えて乳化し、攪拌冷却しアンダーメークアップを得た。

イ		
マルビトール	10	重量部
1, 3-ブタンジオール	5	重量部
トリグリセリンジイソステアレート	5	重量部
メチルパラベン	0.3	重量部
ブチルパラベン	0.1	重量部
ロ		
流動パラフィン	10	重量部
カルナウバワックス	5	重量部
マイクロクリスタリンワックス	5	重量部
ハ		
水	54.6	重量部

(6)

特開平 10-87420
10

9
ニ
タルク
化合物 1

2 重量部
3 重量部

【0025】<実施例 12>

【0026】

評価

【表 6】

実施例 11 のアンダーメイクアップについて、脂性で化粧崩れに悩むパネラー 10 名を用いて、化合物 1 を総てタルクに置換した比較例を用いて使用テストを行った。即ち、実施例と比較例とを交互に 2 週間使用し、上に乗せる通常使用しているファンデーションの化粧崩れのしにくさ（化粧持ちの良さ）をどちらのサンプルをアンダーメイクアップとして用いた場合の方がよいかで評価してもらった。結果を表 6 に示す。これより、本発明の化合物の添加により化粧崩れが抑えられ、化粧持ちが向上していることが判る。

	例数
実施例の方が化粧持ちがよい	8
比較例の方が化粧持ちがよい	1
変わらない	1

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、遊離脂肪酸のみを選択的に吸着する化粧料に好適な素材が提供できる。